第37卷 第4期 昆 虫 学 报 Vol. 37, No. 4
1994年11月 ACTA ENTOMOLOGICA SINICA Nov., 1994

日本松干蚧性信息素光学异构体的引诱活性

祁云台 陈国明 雷石 顾菁
(中国科学院上海昆虫研究所,上海 200025)

林国强 徐卫初
(中国科学院上海有机化学研究所,上海 200032)

摘要 对合成的日本松干蚧 *Matscoccus matsumurae* (kuwana)性信息素4、6、10、12-四甲基-反$_2$、反$_4$-十三碳二烯-7-酮1所有四个光学活性异构体,进行了诱虫活性测定和林间诱捕试验。结果表明,只有6R、10R-4、6、10、12-四甲基-反$_2$、反$_4$-十三碳二烯-7-酮对日本松干蚧雄成虫具有强烈引诱活性,被确定为该虫天然性信息素的绝对构型。

关键词 日本松干蚧 性信息素

分布在我国辽宁、山东、江苏、浙江、安徽和上海地区的日本松干蚧 *Matsucoccus matsumurae* (Kuwana) 是我国松林重要害虫之一,为害十分严重,对造林事业构成很大威胁,引起林业部门高度重视。自七十年代开始即组织有关单位协作进行综合防治研究,在了解种类、生活史、发生区和行为特点的基础上,从化学、生物及营林措施方面对之进行了综合治理,并取得了一定成效(赵方桂,1988)。然而由于该虫个体小,生活隐蔽,发生量大,致使灾害至今难以得到有效控制,而且危害范围仍在继续扩大,急需寻找一个检疫、监测和防治的有效措施。从1983年起,中国科学院上海昆虫研究所与山东林业科学研究所及浙江林业科学研究所等单位协作对日本松干蚧性信息素进行研究(祁云台 等,1983)。经过数年努力,了解了此虫性信息素生物学特点,掌握了性信息素收集及纯化技术,进行了质谱分析,最后与美国合作,并以核磁共振、红外分析数据,鉴定该虫性信息素分子结构为4、6、10、12-四甲基-反$_2$、反$_4$-十三碳二烯-7-酮1(命名为松干蚧酮)。其消旋化合物对雄成虫表现出强烈生物活性,同时证明美国红松干蚧 *Matsucoccus resinosae* 和朝鲜黑松干蚧 *Matsucoccus thunbergianae* 性信息素同是这一结构(Lanier 等,1989;杨平澜等,1984; Hibbard 等,1991)。这是我国鉴定的第一个同翅目昆虫性信息素,它含有两个不对称碳原子,存在四个光学异构体。天然性信息素的绝对构型究竟是那一种光学异构体,其它各光学异构体对性信息素活性有什么影响,是摆在我们面前的另一个重要课题。自1990年开始,中国科学院上海有机化学研究所与中国科学院上海昆虫研究所合作,开展了日本松干蚧性信息素光学异构体合成与应用研究,以确定此虫性信息素的绝对构型。这不但对提高我国不对称化学合成理论,而且对该性信息素实际应用均有重要意义。1992年首先合成了6R、10R-4、6、10、12-四甲基-反$_2$、反$_4$-十三碳二烯-7-酮(6R、10R-1)

本文于1993年10月收到。

光学异构体，其后又完成了其它三个光学异构体，即 6S、10R-1_b；6R、10S-1_c 和 6S、10S-1_d 的合成(图 1) (Lin 和 Xu, 1993)，并做了生物试验。本文主要报道各光学异构体室内生测及林间诱捕结果，并与消旋化合物及活雌成虫进行了比较。

材料和方法

样品： 受试样品 6R；10R-1_a；6S、10R-1_b；6R、10S-1_c 和 6S、10S-1_d 的光学纯度分别在 92.8%、94%、94% 和 91% 以上。其旋光度依次为 −93.9° (C 0.5，$CHCl_3$)、+139.2° (C 0.3，$CHCl_3$)；−130.4°(C 0.13，$CHCl_3$)；+116.0°(C0.2，$CHCl_3$)。

虫源： 于成虫发生季节，从有日本松干蚧危害的松林内采集雄茧，令其室内羽化，每日早晨收取新羽化的雄成虫，供生测使用。

生测方法： 使用祁云台等描述的培养皿生测法(祁云台等，1983)，并作了适当修改，即将记录反应时间间隔改为 1 分钟，观察记录 10 分钟，对不同剂量的各光学异构体的生物活性进行测定，最后统计雄成虫反应的总虫数，并与对照进行比较。

6R、10R-1_a　6S、10R-1_b　6R、10S-1_c　6S、10S-1_d

图 1　松干蚧酮四个光学异构体。

诱捕方法： 采用祁云台等所描述的林间诱捕方法 (祁云台等，1984)。为了控制样品的释放速率，将滤纸卷诱芯载体改为橡皮塞，每个光学异构体样品设 1、10、40 微克三个剂量，每个剂量设三只重复诱捕器，各个诱捕器在林内随机设置，以 5 只活雌成虫和空白诱捕器为对照。诱捕于 1992 年在上海植物园内、1993 年在江苏无锡大浮和上海植物园松林内进行，诱捕器挂出后，连续数日检查诱捕雄成虫数量。

结果和讨论

自 1989 年鉴定日本松干蚧性信息素为 4、6、10、12-四甲基-反$_2$、反$_4$-十三碳二烯-7-酮 1 之后，我们即开始这一性信息素的绝对构型研究，以光学活性香茅醛为起始物，利用不对称的醇醛缩合反应方法，先后合成了 6R、10R-1_a；6S、10R-1_b；6R、10S-1_c 和 6S、10S-1_d 四个光学异构体。依照以前日本松干蚧雄成虫在培养皿生测方法中对滴有活性样品圆形滤纸的反应特征，在室内我们首先检测了各光学异构体的生物活性，并与对照进行了比较。从雄成虫每分钟在培养皿内样品圆形滤纸和对照圆形滤纸上停留情况，以及 10 分钟内停留累积数量之比(样品：对照)观察到 6R、10R-1_a 这一构型样品对雄成虫表现出强烈引诱活性，0.025 微克剂量可以引起 50% 以上雄成虫反应，且存在剂量反应关系，剂量增至 0.2 微克，即可使所有被测试雄成虫发生反应。实际上，在此剂量之上，所有被测试的 10 只雄成虫在记录的 10 分钟之内始终停留在样品圆形滤纸上，并表现出交配动作。而其它三个光学异构体与对照相比虽也表现出一定引诱作用，但所引起雄成虫的反应强度和数量远不能与 6R、10R-1_a 相比。当将四个光学异构体各 0.1 微克分别滴加在同一圆形

表 1　日本松干蚧雄成虫对不同剂量的 6R、10R-1_a 和四种光学异构体混合物的生测反应

经历时间（分）	6R、10R-1_a 0.025μg						6R、10R-1_a 0.05μg						6R、10R-1_a 0.1μg						6R、10R-1_a 0.2μg					
	I		II		III		I		II		III		I		II		III		I		II		III	
	S*	C*	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C
1	5	0	5	0	5	0	6	0	7	0	6	0	8	0	8	0	8	0	10	0	10	0	10	0
2	3	0	5	0	5	1	7	0	6	0	6	0	9	0	8	0	8	0	10	0	10	0	10	0
3	5	0	5	0	5	0	6	0	7	0	6	0	8	0	8	0	8	0	10	0	10	0	10	0
4	4	0	6	0	5	0	5	0	7	0	7	0	8	0	9	0	8	0	10	0	10	0	10	0
5	5	0	5	0	6	0	6	0	7	0	6	0	7	0	9	0	8	0	10	0	10	0	10	0
6	5	0	5	0	6	0	7	0	7	0	6	0	8	0	8	0	9	0	10	0	10	0	10	0
7	5	0	5	0	5	0	7	0	7	0	6	0	9	0	8	0	9	0	10	0	10	0	10	0
8	5	0	5	0	5	0	7	0	7	0	6	0	9	0	8	0	8	0	10	0	10	0	10	0
9	5	0	5	0	6	0	7	0	6	0	7	0	8	0	8	0	8	0	10	0	10	0	10	0
10	6	1	5	0	5	0	7	0	7	0	7	0	9	0	8	0	8	0	10	0	10	0	10	0
反应雄成虫总数	48	1	51	0	53	1	65	0	68	0	63	0	83	0	82	0	82	0	100	0	100	0	100	0

经历时间（分）	6R、10R-1_a 0.4μg						6R、10R-1_a 0.8μg						6R、10R-1_a 1.6μg						$1_a+1_b+1_c+1_d$ 0.1μg+0.1μg+0.1μg+0.1μg					
	I		II		III		I		II		III		I		II		III		I		II		III	
	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C
1	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	9	0	9	0	8	0
2	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	8	0	9	0	9	0
3	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	8	0	9	0	8	0
4	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	9	0	8	0	9	0
5	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	7	0	9	0
6	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	9	0	8	0	9	0
7	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	7	0	9	0	8	0
8	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	9	0	8	0	9	0
9	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	9	0	10	0	8	0
10	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	8	0	9	0	9	0
反应雄成虫总数	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	86	0	85	0	86	0

*S = 样品，C = 对照，N = 10。经 t 检验，各处理组与对照相比差异极显著（$p<0.01$）。

滤纸上进行生测时，所引起雄成虫反应的数量与单独 0.1 微克 6R、10R-1_a 所引起雄成虫反应的数量没有差异，说明其它构型光学异构体对 6R、10R-1_a 的引诱活性没有影响(表 1、2)。

表 2 日本松干蚧雄成虫对松干蚧酮各光学异构体样品与对照 10 分钟内反应的累积数量比 (S:C)

样 品	剂 量 (μg)	I	II	III
6R、10R-1_a	0.025	48:1	51:0	53:1**
	0.05	65:0	68:0	63:0**
	0.1	83:0	82:0	82:0**
	0.2	100:0	100:0	100:0**
	0.4	100:0	100:0	100:0**
	0.8	100:0	100:0	100:0**
	1.6	100:0	100:0	100:0**
6S、10R-1_b	0.05	5:6	10:14	11:6
	0.1	17:4	19:3	17:3**
	0.2	21:5	15:5	18:1**
	0.4	23:7	25:3	25:5**
	0.8	27:5	33:5	26:4**
	1.6	49:4	55:3	50:2**
6R、10S-1_c	0.05	7:3	6:0	4:2*
	0.1	5:1	8:0	6:0**
	0.2	10:2	8:3	8:0**
	0.4	16:2	17:3	13:0**
	0.8	19:1	19:0	20:0**
	1.6	30:0	37:0	36:0**
6S、10S-1_d	0.05	13:7	11:4	9:1*
	0.1	10:2	13:0	9:4**
	0.2	5:4	13:3	10:4
	0.4	8:2	7:1	6:3
	0.8	22:0	20:3	22:4**
	1.6	24:2	23:1	35:2**

S = 样品，C = 对照，N = 10。
* 经 t 检验，样品与对照相比差异显著 ($p<0.05$)
** 经 t 检验，样品与对照相比差异极显著 ($p<0.01$)。

林间诱捕试验是在上海植物园和江苏无锡大浮松林内进行的。1992 年发生虫害季节之前仅合成了 6R、10R-1_a 一个光学异构体，故当年仅用此样品于 4 月 26 日至 5 月 4 日和 5 月 5 日至 5 月 15 日在上海植物园松林内进行了两次诱捕试验，并取得了良好诱捕结果。几个月后又相继合成了 6S、10R-1_b；6R、10S-1_c 和 6S、10S-1_d 三个光学异构体，并于 1993 年 4 月 29 日至 30 日在江苏无锡大浮和 5 月 4 日至 14 日在上海植物园松林内用四个光学异构体样品再次进行了诱捕试验，同样取得了理想的结果（表 3)。在无锡的试验中，除了消旋化合物和对照诱捕器外，还设置了活雌成虫诱捕器进行比较，由于恰逢阴雨天气，试验仅进行了两天。在上海植物园的诱捕试验中，6S、10R-1_b；6R、10S-1_c 和 6S、10S-1_d 三个光学异构体样品仅使用了 10 微克一种剂量。从两年两地的诱捕结果可以看出，6R、10R-1_a 光学异构体样品对日本松干蚧雄成虫具有强烈引诱活性，所试三种剂量

表 3　松干蚧酮各光学异构体、消旋化合物及日本松干蚧活雌成虫林间诱捕雄成虫效果

诱捕地点	诱捕时间（年·月·日）	诱捕雄成虫总数																	
		对照			活雌成虫 5♀			消旋化合物 10μg			6R、10R-1a								
											1μg			10μg			40μg		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
上海	1992. 4.26—5.4	1	7	2				22	14	26**	7	27	6	77	57	23**	145	32	40**
上海	1992. 5.5—5.15	6	4	4				35	63	44**	16	16	36*	123	55	97**	78	71	143**
无锡	1993. 4.29—4.30	1	2	3	17	19	12**	16	12	11**	6	7	3	33	27	28**	73	50	47**
上海	1993. 5.4—5.14	1	2	1				17	23	32**	26	31	26**	68	40	43**	86	90	71**

诱捕地点	诱捕时间（年·月·日）	诱捕雄成虫总数																										
		6S、10R-1b									6R、10S-1c									6S、10S-1d								
		1μg			10μg			40μg			1μg			10μg			40μg			1μg			10μg			40μg		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
上海	1992. 4.26—5.4																											
上海	1992. 5.5—5.15																											
无锡	1993. 4.29—4.30	1	0	2	3	2	5	4	5	4	2	7	2	2	0	4	3	4	5	1	6	1	6	5	3	0	0	0
上海	1993. 5.4—5.14				1	3	4							0	3	1							1	0	1			

* 经 t 检验，处理诱捕器与对照诱捕器相比差异显著（$p<0.05$）。
** 经 t 检验，处理诱捕器与对照诱捕器相比差异极显著（$p<0.01$）。

均可诱到雄成虫，且诱虫数量随剂量加大而增加。而 6S、10R-1_b；6R、10S-1_c 和 6S、10S-1_d 三种光学异构体样品的诱捕器诱虫情况和空白对照诱捕器没有差别。消旋化合物样品引诱活性也是肯定的，但 10 微克剂量诱捕器诱虫数仅比 1 微克剂量 6R、10R-1_a 样品诱捕器的诱虫数略多些，但远不及 10 微克剂量 6R、10R-1_a 样品诱捕器诱虫数多。从以前林间诱捕试验看，5 头活雌成虫诱捕效果与 200FE 粗提物样品诱捕效果相当（祁云台等，1984）。在这次试验中，其诱捕效果和对照相比也是显著的，同以前一样，基本上相当于 10 微克消旋化合物样品诱捕器的诱虫水平（祁云台等，1990）。这里要说明的是，上海和无锡两地松林内虫口密度不同，即便在同一林地内，由于此虫点状分布特点，而各诱捕器设置点上的虫口密度也有差异。因此不但两地之间诱虫数量不能比较，而且同一林地内三个重复诱捕器的诱虫数量有时相差也很悬殊。然而这并不影响对各种样品引诱效果的考察，6R、10R-1_a 样品、活雌成虫和消旋化合物样品诱捕器与空白对照诱捕器相比，总是表现出显著的诱捕效果。而其它三个光学异构体样品与对照相比则没有差别。

根据 6R、10R-1_a 样品在室内生测及林间诱捕试验中所显示的强烈引诱活性，不但可

以确定日本松干蚧天然性信息素松干蚧酮的绝对构型，而且可以看到这一性信息素的良好应用前景，只要针对日本松干蚧这一重要隐蔽性害虫的特点，进一步研究改进使用技术，即可为该虫的检疫、测报及防治开辟一条新途径。

参 考 文 献

祁云台、杨牡丹、赵方桂 1983 日本松干蚧性信息素研究初报。昆虫学研究集刊，第三集，第 21—27 页。

祁云台、符文俊、许少甫、杨牡丹 1984 日本松干蚧雄虫对天然性信息素的反应剂量及林间诱捕试验。昆虫学研究集刊，第四集，第 49—52 页。

礼云台、符文俊、何丽芬、陈国明 1990 日本松干蚧合成性信息素生物活性及林间诱捕试验研究。昆虫学研究集刊，第九集，第 67—74 页。

杨平澜、D. R. Miller M. S. McClure 1984 中国的日本松干蚧雌成虫性信息素对日本的日本松干蚧和美国的红松干蚧雄成虫吸引力观察(同翅目：蚧总科：珠蚧科)。昆虫学研究集刊，第四集，第 1—20 页。

赵方桂 1988 松干蚧的研究与防治。山东科学技术出版社。

Hibbard, B.E., G.N. Lanier, S.C. Park, Y.T. Qi, F.X. Webster & R.M. Silverstein 1991 Laboratory and field tests with the synthetic sex pheromone of three *Matsucoccus* pine bast scales. *J. Chem. Ecol.* **17**: (1): 89—102.

Lanier, G.N., Y.T. Qi, J. R. West, S. C. Park, F. X. Webster & R.M. Silverstein 1989 Identification of the sex pheromone of three *Matsucoccus* pine bast scales. *J. Chem. Ecol.* **15**: (5): 1645—59.

Lin, G.Q., W.C. Xu 1993 Enantioselective synthesis of all four stereoisomers of (2E, 4E)-4,6,10,12-tetramethyl-2, 4-tridecadien-7-one, the sex pheromone of *Matsucoccus* pine bast scales. *Tetrahed. Letters* **34**: (37): 5931—4.

ATTRACTIVE ACTIVITY OF OPTICAL ISOMERS OF THE SEX PHEROMONE OF *MATSUCOCCUS MATSUMURAE* (KUWANA)

Qi Yun-tai Chen Guo-min Lei Shi Gu Jing

(*Shanghai Institute of Entomology, Academia Sinica, Shanghai* 200025)

Lin Guo-qiang Xu Wei-chu

(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai* 200032)

Laboratory bioassay and field trapping tests were carried out on four synthetic optical isomers of 4,6,10,12-tetramethyl-2E,4E-tridecadien-7-one 1, the sex pheromone of the pine scale *Matsucoccus matsumurae*. The results showed that only 6R, 10R-4,6,10,12-tetramethyl-2E,4E-tridecadien-7-one elicited strong attraction to the male adults and was assigned as the absolute configuration of the naturally occurring sex pheromone of this pine scale.

Key words *Matsucoccus matsumurae*——sex pheromone